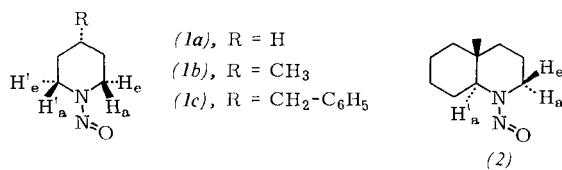


bei wesentlich höherem Feld auf als das Signal des Protons H_a. Diese Anisotropie kommt in der ungewöhnlich großen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der Signale des axialen (H_a) und des äquatorialen (H_e) Protons der *cis*-Methylengruppe ($\Delta\delta = 2,4$ bis $2,9$ ppm) noch besser zum Ausdruck. Die entsprechende Differenz für die *trans*-Methylengruppe ist viel kleiner ($\Delta\delta' = 1$ bis $1,4$ ppm).



Das unsymmetrische und konformativ starre *trans*-Decahydrochinolin gibt als einziges Nitrosierungsprodukt das *anti*-Nitrosamin (2). Dreiding-Modelle zeigen, daß das starr gehaltene äquatoriale Proton der β -Methylengruppe im Cyclohexanring dem Sauerstoff der Nitrosamingruppe in der *syn*-Konfiguration genau gegenüberliegt, wodurch diese Konfiguration destabilisiert wird. Die chemischen Verschiebungen der Signale der α -Methylenprotonen H_e und H_a und besonders die große Differenz von $2,73$ ppm zwischen diesen Verschiebungen sprechen gleichfalls eindeutig für die *anti*-Konfiguration des Nitrosamins (2).

Das NMR-Spektrum des konformativ beweglichen *N*-Nitrosopiperidins (1a) ist wesentlich einfacher, da die axialen und äquatorialen Protonen infolge der raschen Verwandlung der Konformere ineinander ihre Identität verlieren und nur ein Durchschnittssignal geben. Da die beiden Konformere energetisch äquivalent sind, muß das Signal der *cis*- α -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von H_a und H_e liegen, das der *trans*- α -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von H'_a und H'_e. Daher ist das Signal bei $\tau = 6,35$ den *cis*- α -Methylenprotonen, das bei $\tau = 5,87$ den *trans*- α -Methylenprotonen zugeordnet worden. Auch in offenkettigen Nitrosaminen liegen die Signale der *cis*- α -Methylenprotonen bei höherem Feld als die der *trans*- α -Methylenprotonen [3].

Tabelle 1. NMR-Daten (τ -Werte) der Nitrosamine (1a) bis (1c) und (2) bei 60 MHz. Zur Aufnahme wurden ein Spektrometer Varian A 56/60 und Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet.

Verb.	Lösungsm.	H _a	H _e	$\Delta\delta$ [ppm] [a]	H' _a	H' _e	$\Delta\delta'$ [ppm]
(1b) [c]	CCl ₄	7,50	5,15	2,35	6,35	5,38	0,97
	C ₆ H ₆	7,83 (20) [b]	5,18 (2)	2,65	6,80 (27)	5,57 (12)	1,23
(1c) [c]	CCl ₄	7,62	5,17	2,45	6,47	5,38	1,09
	C ₆ H ₆	8,05 (25)	5,18 (1)	2,87	7,02 (33)	5,62 (14)	1,40
(2)	CCl ₄	7,63 [d]	4,90 [e]	2,73	6,68	—	—
	C ₆ H ₆	7,67 (3)	4,83 (—4)	2,84	7,11 (26)	—	—
(1a)	CCl ₄		6,35			5,87	
	C ₆ H ₆		6,57 (13)			6,23 (22)	

[a] $\Delta\delta = \tau(H_a) - \tau(H_e)$.

[b] Die in Klammern stehenden Zahlen (in Hz) geben an, um wieviel sich das Signal zu höherem Feld verschiebt, wenn man in Benzol statt Tetrachlorkohlenstoff mißt.

[c] Die axialen Protonen geben ein Triplet, das weiter zu Dubletts aufgespalten ist. $J_{\text{gem}} \approx J_{\text{aa}} \approx 12$ bis 13 Hz, $J_{\text{ae}} = 3$ bis 4 Hz. Die äquatorialen Protonen zeigen ein Dublett, das weiter zu Multipletts aufgespalten ist. $J_{\text{gem}} = 13$ Hz, $W_{1/2} = 6$ bis 7 Hz.

[d] Durch Entkopplungsversuche bestimmt.

[e] Jedes Dublett ist weiter zu Multipletts aufgespalten, $J_{\text{gem}} = 14$ Hz, $W_{1/2} = 7$ Hz.

Eingegangen am 15. August 1966, geändert am 25. Oktober 1966

[Z 357]

[*] Dr. Y. L. Chow
Department of Chemistry, Simon Fraser University
Burnaby 2
British Columbia
Canada

[**] Die Bezeichnungen *cis*- und *trans*- α -Methylenprotonen sowie *syn*- und *anti*-Konfigurationen werden hier ebenso gebraucht wie in [3].

[1] R. V. Lemieux et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 2237, 6098 (1958); F. A. L. Aust et al., Canad. J. Chem. 41, 2331 (1963).

[2] H_e ist etwas weniger abgeschirmt als H'_e (ca. $0,25$ ppm), da H_e der hohen Elektronendichte des Sauerstoffs der Nitrosamingruppe gegenübersteht. — S. Winstein et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965); A. D. Buckingham, Canad. J. Chem. 38, 300 (1960).

[3] G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).

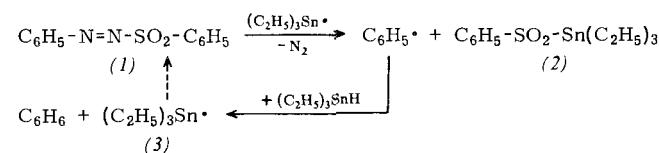
Durch Organozinnhydride induzierter radikalischer Zerfall von Azoverbindungen

Von W. P. Neumann und Hch. Lind^[*]

Wir fanden einen radikalisch induzierten Zerfall bei Azoverbindungen der Art R-N=N-X-R' und R-X-N=N-X-R' (X = kovalent gebundene polare Gruppe).

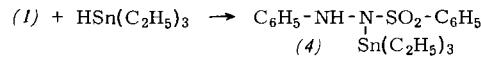
Die Homolyse von Phenylazo-phenylsulfon (1)^[1] wird in verdünnter Lösung in Toluol bereits bei 80°C auf das Zehnfache beschleunigt, wenn ein Organozinnhydrid anwesend ist ($t_{1/2} = 8$ min). Dabei entstehen Benzol, N₂ und Sulfinsäureestannylester (2), Fp = 67°C , in äquimolaren Mengen. Das Auftreten freier Phenylsulfonyl-Radikale kann ausgeschlossen werden; sie müßten Sulfinsäure und mit weiterem Hydrid H₂ ergeben.

Stannyli-Radikale (3) sind das induzierende Agens; ihre kovalente Bindung an den Sulfonylrest erfolgt synchron mit dessen Ablösung von der Azogruppe (SR₂-Mechanismus):



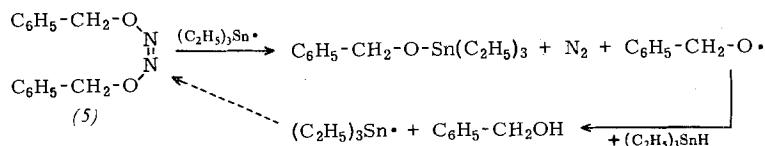
In einer Nebenreaktion wird (1) an der Azogruppe radikalisch hydrostanniert. Dabei entstehen die bisher unbekannten

N-Sulfonyl-N-stannyli-N'-phenylhydrazine, z. B. (4), Fp = 116°C , deren Ausbeute vom Mengenverhältnis der Partner und von der Temperatur abhängt.



Die Homolyse von Bisbenzoxydiimid (5)^[2] läßt sich in Lösung weder durch höhere Konzentration des Diimids noch durch die Radikalfänger Galvinoxyl, Jod, Chloranil, Methanol oder *p*-tert.-Butylthiophenol induzieren. Sie verläuft in Benzol, Chloroform und Chlorbenzol nach der ersten Ordnung und ergibt $1,0$ mol N₂, $0,50$ mol Benzylalkohol und, anders als früher vermutet^[2], nur $0,25$ mol Benzaldehyd, sowie ein Harz der mittleren Zusammensetzung (C₆H₅-CHO)₄ und etwas Benzoësäurebenzylester. Benzaldehyd fängt also sehr wirksam Benzoxy-Radikale ein.

Dagegen wird die Homolyse von (5) in verdünnter benzolischer Lösung bei 30 °C auf das Achtfache beschleunigt ($t_{1/2} = 22$ min), wenn man ein Organozinnhydrid zugibt. Dessen Effekt wird durch den starken Radikalfänger Galvinoxyl weitgehend aufgehoben. Hier liegt ein SR₂-Mechanismus vor, bei dem ein Benzoxyrest synchron mit seiner Ablösung von der Azogruppe an das angreifende Stannyl-Radikal gebunden wird. Der andere Benzoxyrest wird als Radikal frei und dann durch das Hydrid abgefangen. Außerdem entsteht N₂.



Eingegangen am 15. und 24. Oktober 1966 [Z 361]

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann
Dipl.-Chem. Hch. Lind
Institut für organische Chemie der Universität Gießen
63 Gießen
Ludwigstraße 21

- [1] A. J. Rosenthal u. C. G. Overberger, J. Amer. chem. Soc. 82, 108 (1960).
[2] A. Hantzsch u. L. Kaufmann, Liebigs Ann. Chem. 292, 317 (1896); J. Harris, J. Marshall u. K. B. Jarrett, Nature (London) 159, 843 (1947); S. Nair u. J. B. de Sousa, J. chem. Soc. (London) 1962, 4464.

Bromalkan	Alken	Ausbeute [%]	
		mit (1)	mit (2)
4-Bromheptan	3-Hepten	60	91
2-Bromheptan	1- und 2-Hepten (ca. 1:4) [a]	36	78
2-Bromoctan	1- und 2-Octen (ca. 1:4) [a]	40	84

[a] Molverhältnis.

Zur Durchführung der Reaktion vermischt man äquimolare Mengen von Bromalkan und Base, erwärmt auf 80 bis

90 °C und destilliert das entstandene Alken ab. Man kann auch in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Dimethylsulfoxid arbeiten.

Eingegangen am 28. Oktober 1966 [Z 355]

[*] Dr. H. Oediger
Dr. Fr. Möller
Farbenfabriken Bayer
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen-Bayerwerk

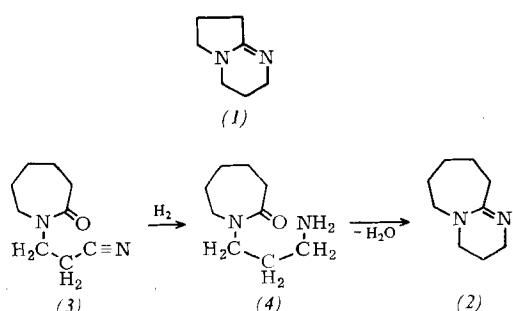
- [1] H. Oediger, H. J. Kabbe, Fr. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).
[2] H. Oediger, K. Eiter, Fr. Möller u. H. J. Kabbe, DBP 1186063 (15. Mai 1962).
[3] Fr. Möller, Deutsche Patentanmeldung F 47138 IVd/12 p.

1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, ein neues Reagens zur Abspaltung von Halogenwasserstoff

Von H. Oediger und Fr. Möller [*]

1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (1) eignet sich zur Einführung von Doppelbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus sekundären oder tertiären Halogenverbindungen [1, 2].

Wir haben jetzt gefunden, daß das 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (2), das man analog (1) [1, 3] aus Caprolactam und Acrylnitril über die Stufen (3) und (4) erhält, der Base (1) beträchtlich überlegen ist.



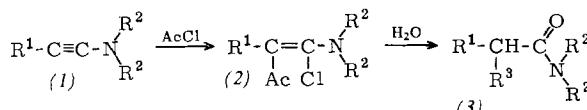
Wie die Tabelle zeigt, sind die Ausbeuten an Alkenen bei Verwendung der Base (2) zum Teil mehr als doppelt so hoch wie bei Verwendung der Base (1).

Acylierung, Alkylierung und Protonierung von Alkinylaminen (=Inaminen)^[1]

Von H. G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merényi und J. M. F. Oth [*] [2]

Bei der Acylierung von Alkinylaminen (= Inaminen) (1) mit Acylchloriden (C_6H_5COCl , CH_3COCl , $COCl_2$) in Toluol bei Raumtemperatur bilden sich die β -Acyl- α -chloralkenylamine (2), die bereits bei Raumtemperatur durch Wasser zu den α -Acylcarbonsäureamiden (3), $R^3 = COC_6H_5$, $COCH_3$, bzw. dem Dicarbonsäure-monoamid (3), $R^3 = CO_2H$, hydrolysiert werden.

Die Alkylierung von 3,3-Dimethyl-1-butylin-dimethylamin (1a) mit Methylbromid führt unter Reaktion mit einem zweiten Molekül Alkinylamin zu den Salzen (6) und (7). Wahrscheinlich bildet sich zunächst die Keteniminium-Struktur (4), die mit weiterem Alkinylamin zum Iminiumsalz (5) reagiert, das sich dann durch intramolekulare N- oder C-Alkylierung stabilisiert. Erhitzt man 5,3 g (42 mmol) (1a), mit 3,4 g (36 mmol) Methylbromid ohne Lösungsmittel 30 Std. im zugeschmolzenen Rohr auf 90 °C, so bilden sich 5,5 g eines festen Salzgemisches (Ausbeute 73%), das zu 35%



R^1	R^2	Ac	R^3	(2)	(3)
$(CH_3)_3C-$	$-CH_3$	$-COCl$	$-CO_2H$	$K_p = 76-78 \text{ }^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}, \text{ Ausb. } 85\%$	$F_p = 127 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ Ausb. } 94\%$
$-C_6H_5$	$-C_2H_5$	$-COC_6H_5$	$-COC_6H_5$	nicht isoliert	$F_p = 112 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ Ausb. } 88\%$
$-CH_3$	$R_2^2 = -(CH_2)_5-$	$-COCH_3$	$-COCH_3$	nicht isoliert	$K_p = 93 \text{ }^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}, \text{ Ausb. } 91\%$